

④ Règles de somme - Etude du comportement aux temps t très courts et aux fréquences ω très élevés

a) Principe du calcul et nature des résultats obtenus.

- On part de l'égalité [voir V-22, V-59 et aussi tableau page VI-2] :

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [B(t), A(t')] \rangle_{eq} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t-t')} \xi_{BA}(\omega) d\omega = \frac{\beta}{2i} \langle \dot{A}(t') ; B(t) \rangle \quad (VII-1)$$

qui, dans le cas particulier du mouvement Brownien s'écrit :

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [V(t), X(t')] \rangle_{eq} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega(t-t')} \xi_{VX}(\omega) d\omega = \frac{\beta}{2i} \langle V(t') ; V(t) \rangle \quad (VII-2)$$

- On dérive k fois par rapport à t , l fois par rapport à t' , puis on fait $t=t'$, ce qui donne, compte tenu du fait que dans le 1^{er} terme de (VI-1) chaque dérivation peut être remplacé par un commutateur divisé par $i\hbar$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar} \frac{1}{(i\hbar)^{k+l}} \langle \underbrace{[[[B, H], H], \dots]}_{k \text{ commutateurs}}, \underbrace{[[[A, H], H], \dots]}_{l \text{ commutateurs}} \rangle_{eq} &= \frac{1}{2\pi} (-i)^k (i)^l \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{k+l} \xi_{BA}(\omega) d\omega = \\ &= \frac{\beta}{2i} \left\langle \frac{d^{l+1}}{dt^{l+1}} A(t) ; \frac{d^k}{dt^k} B(t) \right\rangle \end{aligned} \quad (VII-3)$$

Le 2^{ème} terme de (VII-3) n'est autre que le moment d'ordre $k+l$ de la fonction spectrale $\xi_{BA}(\omega)$. Plus k et l sont grands, plus ce moment est sensible au comportement aux ω élevés, c-à-d au comportement aux t courts.

- On déduit alors de ce qui précède les points suivants :

(i) Il arrive fréquemment que l'on puisse, en utilisant les relations de commutation, calculer le 1^{er} terme de (VII-3) exactement (nous verrons plus loin quelques exemples de telles situations).

On a alors, dans ce cas, obtenu une expression exacte pour un certain moment de la fonction spectrale ξ_{BA} , qui est une contrainte à laquelle doit satisfaire tout modèle théorique.

(ii) Simultanément, on a alors déterminé la valeur pour $t=t'$ de la fonction de corrélation canonique entre une certaine dérivée de A et une autre dérivée de B (dernier terme de VII-3).

- Illustrons maintenant les considérations générales précédentes sur le cas particulier du mouvement Brownien.

b) Première règle de somme pour le mouvement Brownien.

- On remplace dans (VII-3) B par V , A par X , on prend $k=l=0$. Comme $V = \frac{P}{M}$, il vient :

$$\frac{1}{2\hbar} \langle [\frac{P}{M}, X] \rangle_{eq} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{VX}(\omega) d\omega = \frac{\beta}{2i} \langle V ; V \rangle \quad (VII-4)$$

- Le 1^{er} terme de (VII-4) est immédiatement calculable puisque $[X, P] = i\hbar$. On déduit alors de (VII-4) les 2 égalités suivantes :

$$\left\{ \begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_{VX}(\omega) d\omega &= -\frac{i\pi}{M} \end{aligned} \right. \quad (VII-5)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{2} M \langle V ; V \rangle &= \frac{1}{2} k T \end{aligned} \right. \quad (VII-6)$$

- La 1^{ère} égalité (VII-5) exprime que l'intégrale de $\xi_{vx}(\omega)$ ne peut être quelconque. On vérifie aisément qu'elle est satisfaite par l'expression phénoménologique (VI-43) de $\xi_{vx}(\omega)$ tirée de l'équation de Langevin. La 2^{ème} égalité (VII-6) n'est autre, à la limite classique, que l'expression de l'équipartition de l'énergie : $\frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{1}{2} kT$.

Remarque. Si l'on fait $k=0$, $l=1$, il vient :

$$\frac{1}{2k} \frac{1}{i\hbar} \langle [\frac{P}{M}, [X, H]] \rangle_{eq} = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega \xi_{vx}(\omega) d\omega = \frac{\beta}{2i} \langle \Gamma; V \rangle \quad (VII-7)$$

$$\text{où} \quad \Gamma = \frac{d}{dt} V \quad (VII-8)$$

est l'accélération. Comme, d'après l'expression (VI-14) de H , on a :

$$[X, H] = i\hbar \frac{\partial H}{\partial P} = i\hbar \frac{P}{M} \quad (VII-9)$$

on voit que le 1^{er} terme de (VII-7) est nul (puisque $[P, P] = 0$). Ce résultat est bien en accord avec le fait que tous les moments impairs de ξ_{vx} sont nuls. En effet, on démontre aisément à partir des relations de symétrie (VI-26) et (VI-40) que $\xi_{vx}(\omega)$ est pair. Enfin, le fait que Γ et V à un même instant ne sont pas corrélés découle de la stationnarité (une grandeur physique stationnaire ne peut être corrélée avec sa dérivée au même instant).

c) Deuxième règle de somme pour le mouvement Brownien.

Faisons maintenant $k=l=1$. En remplaçant toujours A par X et B par P/M , le 1^{er} terme de VII-3 donne le triple commutateur :

$$\frac{1}{M} \frac{1}{2\hbar} \frac{1}{(i\hbar)^2} \langle [[P, H], [X, H]] \rangle_{eq} \quad (VII-10)$$

Le 2^{ème} terme de (VII-3) n'est autre que le moment d'ordre 2 de $\xi_{BA}(\omega)$, et le 3^{ème} terme, $\frac{\beta}{2i} \langle \Gamma; \Gamma \rangle$, la fonction d'autocorrélation canonique de l'accélération évaluée en $t=t'$ (égale à la limite classique à $\frac{\beta}{2i} \langle \ddot{x}^2 \rangle$).

Calcul du triple commutateur.

- De (VII-9) et de l'équation

$$[P, H] = -i\hbar \frac{\partial H}{\partial X} \quad (VII-11)$$

on déduit aisément que (VII-10) est égal à

$$\frac{1}{M^2} \frac{1}{2\hbar} (-1) \langle [\frac{\partial U}{\partial X}, P] \rangle_{eq} \quad (VII-12)$$

$$\text{où, d'après (VI-14)} \quad U = \sum_{\alpha} U(|\vec{R} - \vec{r}_{\alpha}|) \quad (VII-13)$$

En utilisant une 2^{ème} fois (VII-11), ainsi que l'invariance de H par rotations, on obtient finalement pour (VII-10) :

$$-\frac{i}{2M^2} \langle \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \rangle_{eq} = -\frac{i}{2M^2} \frac{1}{3} \langle \Delta U \rangle_{eq} \quad (VII-14)$$

- On peut encore réduire davantage (VII-14) en introduisant la probabilité $p(\vec{R}, \vec{r}) d^3R d^3r$ d'avoir la particule dans le volume d^3R autour de $\vec{R}$ et une molécule quelconque dans d^3r autour de $\vec{r}$. En posant $\rho = |\vec{R} - \vec{r}|$, on obtient pour (VII-14)

$$-\frac{i}{2M^2} \frac{1}{3} \iint d^3r d^3R p(\vec{R}, \vec{r}) \Delta U(\rho) \quad (VII-15)$$

Où, en introduisant la fonction de corrélation spatiale entre la

particule et une molécule quelconque du fluide, $g(p)$, normalisée en sorte que $g(p) \rightarrow 1$ si $p \rightarrow \infty$, on a

$$p(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{V} n g(p) \quad (\text{VII-16})$$

où V est le volume et n le nombre de molécules par unité de volume, de sorte que finalement (VII-10) s'écrit

$$-\frac{i}{2M^2} \frac{n}{3} \int d^3p g(p) \Delta U(p) \quad (\text{VII-17})$$

Conclusions

(i) On a donc établi que :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \xi_{vx}(\omega) d\omega = -\frac{i}{2M^2} \frac{n}{3} \int d^3p g(p) \Delta U(p) \quad (\text{VII-18})$$

équation exacte reliant le moment d'ordre 2 de la fonction spectrale à des grandeurs moléculaires parfaitement définies comme le potentiel d'interaction U ou la fonction de corrélation spatiale $g(p)$.

(ii) On a, du même coup, calculé $\langle \ddot{x}; \ddot{x} \rangle$, c-à-d, à la limite classique, $\overline{(\ddot{x})^2}$ qui s'écrit :

$$\overline{(\ddot{x})^2} = \frac{kT}{M^2} \frac{n}{3} \int d^3p g(p) \Delta U(p) \quad (\text{VII-19})$$

Notons en passant que $M^2 \overline{(\ddot{x})^2}$ n'est autre que la valeur moyenne du carré de la force totale $\vec{F} = M \ddot{x}$ agissant sur la particule. On peut ainsi, à partir de (VII-19), calculer l'ordonnée à l'origine de la courbe donnant la fonction d'autocorrélation de $\vec{F}$ (courbe de la figure 7 page II-10).

(iii) Si l'on calcule le moment d'ordre 2 de la fonction spectrale phénoménologique (VI-49), on trouve une intégrale divergente. Il en serait de même pour tous les moments d'ordre supérieur à 2.

Ceci montre clairement que le modèle de Langevin basé sur l'équation phénoménologique (II-2) n'est pas correct aux temps courts ou aux fréquences élevées. Nous avons déjà indiqué plus haut (cf page III-7) que cela était dû au fait que l'on ignorait tous les effets de retard dans la force de friction.

Nous allons essayer maintenant de remplacer l'équation de Langevin (II-2) par une équation améliorée appelée équation de Langevin généralisée, et contenant une force de friction non instantanée. Nous allons aussi imposer à cette équation de ne pas entrer en contradiction avec les prévisions de la théorie de la réponse linéaire, ce qui déterminera la fonction de corrélation de la force de Langevin.

Nous verrons ensuite au chapitre suivant que c'est sous cette forme qu'apparaît l'équation de Langevin dans la théorie de Mori basé sur les équations de Heisenberg du mouvement.

① Introduction d'une friction retardée

- Remplaçons dans l'équation de Langevin (II-2) la friction instantanée $- \gamma v(t)$ par une friction retardée $-\int_{-\infty}^t \gamma(t-t') v(t') dt'$ dépendant linéairement des valeurs de v dans le passé de t : la largeur de la fonction $\gamma(t-t')$ donne le retard avec lequel la friction s'établit. On obtient ainsi

$$\frac{d}{dt} v(t) = - \int_{-\infty}^t dt' \gamma(t-t') v(t') + \frac{1}{M} R(t) \quad (\text{VII-20})$$

$R(t)$ est la force de Langevin (nous réservons la notation $F(t)$ à une autre force qui sera introduite plus loin au § 5)

- A l'équilibre $\overline{v(t)} = 0$. Sous l'effet de $R(t)$, $v(t)$ fluctue autour de sa valeur moyenne. Si nous voulons que $v(t)$ soit une fonction aléatoire ^(stationnaire) centrée, il faut d'après (VII-20) qu'il en soit de même pour $R(t)$

$$R(t): \text{ fonction aléatoire stationnaire centrée } \overline{R(t)} = 0 \quad (\text{VII-21})$$

- Nous ne ferons aucune autre hypothèse sur $R(t)$. Nous allons montrer ci-dessous que si l'on impose à la solution de l'équation phénoménologique (VII-20) de satisfaire au théorème fluctuations - dissipation fourni par la théorie de la réponse linéaire, une telle contrainte fournit alors automatiquement la fonction de corrélation de $R(t)$.

Notons qu'une telle contrainte est beaucoup plus forte que celle utilisée dans le cours II (on imposait alors seulement à la solution de l'équation de Langevin de satisfaire à l'équipartition de l'énergie: $\frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{1}{2} kT$)

- Pour pouvoir appliquer le théorème fluctuations - dissipation, il nous faut d'abord calculer la valeur phénoménologique de la susceptibilité $\chi_{vx}(\omega)$ associé à (VII-20)

② Calcul de la susceptibilité (ou admittance)

- Appliquons une force extérieure $F_{ext}(t)$ à la particule. Il faut ajouter $\frac{1}{M} F_{ext}(t)$ à (VII-20) puis prendre la moyenne, ce qui donne, compte tenu de (VII-21):

$$\frac{d}{dt} \overline{v(t)} = - \int_{-\infty}^t dt' \gamma(t-t') \overline{v(t')} + \frac{1}{M} \overline{F_{ext}(t)} \quad (\text{VII-22})$$

En prenant la T.F. des 2 membres de cette équation, on obtient

$$\overline{v(\omega)} = \chi_{vx}(\omega) \overline{F_{ext}(\omega)} \quad (\text{VII-23})$$

avec

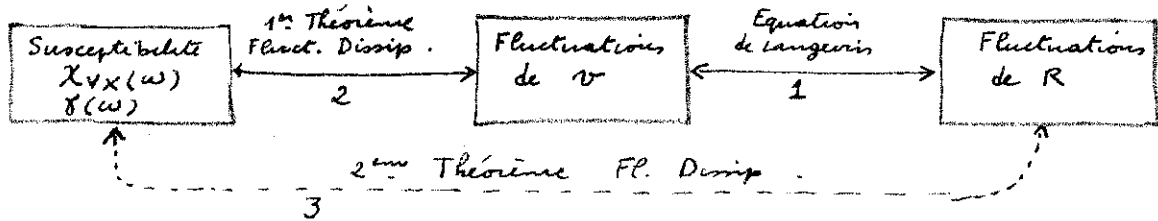
$$\chi_{vx}(\omega) = \frac{1}{M} \frac{1}{-i\omega + \gamma(\omega)} \quad (\text{VII-24})$$

$$\gamma(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(t) \gamma(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{VII-25})$$

- On voit sur (VII-24) que si $\gamma(\omega)$ tend vers 0 suffisamment vite quand $|\omega| \rightarrow \infty$, les divers moments de la fonction spectrale $\xi_{vx}(\omega)$ qui, d'après (VI-45), est proportionnelle à la partie réelle de χ_{vx} , ne divergent plus, ce qui élimine la difficulté mentionnée au § B4. ci-dessus

③ Contraintes imposées par le 1^{er} théorème fluctuation-dissipation Démonstration du 2^{ème} théorème fluctuation-dissipation.

a) Principe du calcul



- (i) Relier les fluctuations de v à celle de R par l'équation de Langevin (flèche 1)
- (ii) Relier les fluctuations de v à $X_{vx}(\omega)$, c.-à.-d à $\gamma(\omega)$ grâce au 1^{er} théorème Fl.-dissip. (flèche 2)
- (iii) En déduire une relation directe entre fluctuations de R et $\gamma(\omega)$ (flèche 3 : 2^{ème} théorème Fl. dissip.)

b) Relation entre densités spectrales de la vitesse et de la force de Langevin

En prenant la T.F. de l'équation de Langevin, on déduit aisément la relation :

$$J_v(\omega) = \frac{1}{M^2} \frac{1}{|-i\omega + \gamma(\omega)|^2} J_R(\omega) \quad (\text{VII-26})$$

entre densités spectrales de v et de R (T.F. des fonctions de corrélation de v et de R).

c) Relation entre densité spectrale de la vitesse et friction.

Le 1^{er} théorème fluctuation dissipation (VI-16) s'écrit (à la limite classique) :

$$\frac{1}{kT} \int_0^\infty \overline{v(t_0)v(t_0+t)} e^{i\omega t} dt = X_{vx}(\omega) = \frac{1}{M} \frac{1}{-i\omega + \gamma(\omega)} \quad (\text{VII-27})$$

Ajoutons à (VII-27) l'équation complexe conjuguée : Comme la fonction d'autocorrelation $\overline{v(t_0)v(t_0+t)}$ est paire, il vient :

$$\frac{1}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{v(t_0)v(t_0+t)} e^{i\omega t} dt = \frac{1}{kT} J_v(\omega) = 2 \operatorname{Re} X_{vx}(\omega) = \frac{1}{M} \frac{2 \operatorname{Re} \gamma(\omega)}{|-i\omega + \gamma(\omega)|^2} \quad (\text{VII-28})$$

d) Deuxième théorème fluctuation-dissipation.

En éliminant $J_v(\omega)$ entre (VII-26) et (VII-28), on obtient :

$$J_R(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{R(t_0)R(t_0+t)} e^{i\omega t} dt = 2 M kT \operatorname{Re} \gamma(\omega) \quad (\text{VII-29})$$

On vérifie bien que la donnée de $\gamma(t)$ spécifie la fonction de corrélation de Langevin.

Il y a donc un lien étroit entre le temps de corrélation de la force de Langevin et le retard dans la friction.

④ Equation d'évolution de la fonction d'autocorrelation de la vitesse

a) Idée générale

Le 1^{er} théorème fluctuation dissipation relie $\overline{v(t_0)v(t_0+t)}$ à $X_{vx}(\omega)$.
L'équation de Langevin relie $X_{vx}(\omega)$ à $\gamma(\omega)$.

Peut-on en déduire une équation d'évolution simple reliant

$$\frac{d}{dt} \overline{v(t_0)v(t_0+t)} \text{ à } \gamma(t) ?$$

b) Etablissement de l'équation d'évolution de $\overline{v(t_0)v(t_0+\tau)}$. VII-6

- En multipliant $\overline{v(t_0)v(t_0+\tau)}$ par $\theta(\tau)$ dans l'intégrale de (VII-27), on peut étendre la borne inférieure de l'intégrale à $-\infty$, ce qui donne par T.F.

$$\theta(\tau) \overline{v(t_0)v(t_0+\tau)} = \frac{kT}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{vx}(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (\text{VII-30})$$

- Dérivons les 2 membres de (VII-30) par rapport à τ . Comme $\frac{d}{d\tau} \theta(\tau) = \delta(\tau)$, il vient

$$\overline{v^2} \delta(\tau) + \theta(\tau) \frac{d}{d\tau} \overline{v(t_0)v(t_0+\tau)} = \frac{kT}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} -i\omega \chi_{vx}(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (\text{VII-31})$$

- Transformons l'intégrale de (VII-31) en écrivant $-i\omega$ sous la forme $-i(\omega + \gamma(\omega) - \gamma(\omega)) = [M \chi_{vx}(\omega)]^{-1} - \gamma(\omega)$ [d'après VII-24]. Il vient

$$\frac{kT}{M} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega\tau} d\omega - kT \frac{1}{2\pi} \int d\omega \gamma(\omega) \chi_{vx}(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (\text{VII-32})$$

Le 1^{er} terme de (VII-32) vaut $\frac{kT}{M} \delta(\tau) = \overline{v^2} \delta(\tau)$ et se simplifie avec le 1^{er} terme du 1^{er} membre de (VII-31). Quant au 2nd terme de (VII-32) c'est (au facteur $-kT$ près) la TF de $\gamma(\omega) \chi_{vx}(\omega)$, c-à-d le produit de convolution de $\gamma(\tau) \theta(\tau)$ par $\frac{1}{kT} \overline{v(t_0)v(t_0+\tau)} \theta(\tau)$ [voir équations (VII-25) et (VII-27)]. On obtient donc finalement

$$\begin{aligned} \theta(\tau) \frac{d}{d\tau} \overline{v(t_0)v(t_0+\tau)} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\tau-\tau') \theta(\tau-\tau') \overline{v(t_0)v(t_0+\tau')} \theta(\tau') d\tau' \\ &= - \int_0^\tau \gamma(\tau-\tau') \overline{v(t_0)v(t_0+\tau')} d\tau' \end{aligned} \quad (\text{VII-33})$$

c'est à dire encore, en posant $t = t_0 + \tau$, $t' = t_0 + \tau'$

Pour $t \geq t_0$, $\frac{d}{dt} \overline{v(t_0)v(t)} = - \int_{t_0}^t dt' \gamma(t-t') \overline{v(t_0)v(t')}$

(VII-34)

5) Autre manière d'écrire l'équation de Langevin généralisée.

L'équation (VII-20) est souvent écrite sous une forme différente, privilégiant un instant t_0 particulière (instant initial) que nous prendrons ici pour origine des temps. C'est en effet sous cette forme que l'équation de Langevin apparaît dans la théorie de Mori.

a) Définition d'une nouvelle force de Langevin $F(t)$

Pour $t > 0$, introduisons la force de Langevin $F(t)$ reliée à $R(t)$ par

$$F(t) = R(t) - M \int_{-\infty}^0 \gamma(t-t') v(t') dt' \quad (\text{VII-35})$$

Avec ce changement de notation, l'équation de Langevin généralisée (VII-20) s'écrit pour $t > 0$

$t \geq 0$, $\frac{d}{dt} v(t) = - \int_0^t \gamma(t-t') v(t') dt' + \frac{1}{M} F(t)$

(VII-36)

Alors que $v(t)$ et $R(t)$ sont des fonctions aléatoires stationnaires, il n'en est plus de même pour $F(t)$ puisque la définition (VII-35) de $F(t)$ privilégie l'instant $t=0$.

On peut néanmoins déduire aisément les propriétés suivantes de $F(t)$.

b) Valeur moyenne de $F(t)$

En prenant la valeur moyenne de (VII-35), on obtient compte tenu de (VII-21) et du fait que dans l'état d'équilibre $\bar{v} = 0$:

$$\overline{F(t)} = 0$$

(VII-37)

c) Corrélation entre $F(t)$ et $v(0)$ (pour $t \geq 0$)

Multiplions les 2 membres de (VII-36) par $v(0)$ et prenons la valeur moyenne. Il vient :

$$t \geq 0, \quad \frac{d}{dt} \overline{v(0)v(t)} = - \int_0^t \gamma(t-t') \overline{v(0)v(t')} dt' + \frac{1}{M} \overline{v(0)F(t)} \quad (\text{VII-38})$$

En comparant avec l'équation (VII-34) écrite pour $t_0 = 0$, on obtient

$$t \geq 0, \quad \overline{v(0)F(t)} = 0$$

(VII-39)

Remarque. Si l'on écarte $v(t)$ de sa valeur d'équilibre (au moyen d'une force extérieure) et qu'on la laisse ensuite évoluer librement à partir de $t=0$, on déduit de (VII-36) et (VII-37) que

$$t \geq 0, \quad \frac{d}{dt} \overline{v(t)} = - \int_0^t \gamma(t-t') \overline{v(t')} dt' \quad (\text{VII-40})$$

En comparant (VII-34) écrite pour $t_0 = 0$ et (VII-40), on voit que l'évolution dans le temps t de $\overline{v(t)}$ et $\overline{v(t)v(0)}$ est régie par la même équation (qui n'est pas une équation différentielle mais une équation intégraldifférentielle)

d) Corrélation entre $F(t)$ et $F(0)$ (pour $t \geq 0$). Nouvelle forme du 2^{ème} théorème fluctuation dissipation.

Un calcul long mais sans difficulté (voir Appendice) permet de démontrer à partir des résultats précédents

$$t \geq 0, \quad \overline{F(0)F(t)} = M k T \gamma(t)$$

(VII-41)

ou encore

$$\int_0^\infty \overline{F(0)F(t)} e^{i\omega t} dt = M k T \gamma(\omega)$$

(VII-42)

Appendice : Calcul de $\overline{F(0)F(t)}$

- De l'équation (VII-36) et de l'équation $\dot{v}(0) = \frac{1}{M} F(0)$, on tire :

$$\frac{1}{M^2} \overline{F(0)F(t)} = \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(t)} + \int_0^t \gamma(t-t') \overline{\dot{v}(0)v(t')} dt' \quad (\text{VII-43})$$

et par suite

$$\frac{1}{M^2} \int_0^\infty \overline{F(0)F(t)} e^{i\omega t} dt = \underbrace{\int_0^\infty \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(t)} e^{i\omega t} dt}_A + \underbrace{\int_0^\infty e^{i\omega t} dt \int_0^t \gamma(t-t') \overline{\dot{v}(0)v(t')} dt'}_B \quad (\text{VII-44})$$

Calcul de la 1^{ère} intégrale A

- Une intégration par parties donne

$$A = \left[e^{i\omega t} \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(t)} \right]_{t=0}^{t=\infty} - i\omega \int_0^\infty e^{i\omega t} \overline{\dot{v}(0)\dot{v}(t)} dt \quad (\text{VII-45})$$

- Comme il n'y a pas de corrélations entre 2 instants très éloignés, $\overline{\dot{v}(0)\dot{v}(\infty)} = \overline{\dot{v}(0)} \overline{\dot{v}(\infty)} = 0$. D'autre part, à cause de la stationnarité, $\overline{\dot{v}(0)\dot{v}(0)}$ est nul. Donc, le terme tout intégré de (VII-45) est nul.

- Comme $\overline{v(t_0) v(t_0+t)}$ est indépendant de t_0 , on obtient en dérivant par rapport à t_0 , puis en faisant $t_0 = 0$

$$\overline{\dot{v}(0) v(t)} = - \overline{v(0) \dot{v}(t)} \quad (\text{VII-46})$$

En reportant (VII-46) dans la dernière intégrale de (VII-45), et en effectuant une intégration par parties, on obtient

$$i\omega \overline{v(0) v(t)} \Big|_{t=0}^{t=\infty} + \omega^2 \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \overline{v(0) v(t)} dt \quad (\text{VII-47})$$

Comme $\overline{v(0) v(\infty)} = \overline{v(0) v(\infty)} = 0$, que $\overline{v(0) v(0)} = \overline{v^2} = \frac{kT}{M}$ (équi-partition de l'énergie), et que le 1^{er} théorème fluctuation-dissipation (VII-27) permet de calculer la dernière intégrale de (VII-47), il vient finalement pour A

$$A = -i\omega \frac{kT}{M} + \omega^2 \frac{kT}{M} \frac{1}{-i\omega + \gamma(\omega)} \quad (\text{VII-48})$$

Calcul de la 2^{ème} intégrale B

- On peut réécrire B sous la forme

$$B = \int_0^{\infty} e^{i\omega t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(t-t') \theta(t-t') \overline{\dot{v}(0) v(t')} \theta(t') dt' \quad (\text{VII-49})$$

- Pour $t < 0$, $t-t'$ est certainement négatif puisque $t' > 0$ (à cause de $\theta(t')$). Donc $\theta(t-t')$ est alors nul et on peut donc étendre à $-\infty$ la borne inférieure de l'intégrale sur t , ce qui donne, en posant $t-t' = \tau$:

$$B = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega \tau} \gamma(\tau) \theta(\tau) d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t'} \overline{\dot{v}(0) v(t')} \theta(t') dt' \quad (\text{VII-50})$$

- L'intégrale sur τ est égale à $\gamma(\omega)$ [voir VII-25]. Comme plus haut, on peut montrer que $\overline{\dot{v}(0) v(t')} = - \overline{v(0) \dot{v}(t')}$ (stationnarité) et intégrer par parties la 2^{ème} intégrale, ce qui donne finalement pour B

$$B = \gamma(\omega) \left\{ - \left[e^{i\omega t'} \overline{v(0) v(t')} \right]_0^{+\infty} + i\omega \int_0^{\infty} dt' e^{i\omega t'} \overline{v(0) v(t')} dt' \right\} \quad (\text{VII-51})$$

- à-d encore, en utilisant comme plus haut l'équipartition de l'énergie et le théorème de fluctuation-dissipation (VII-27):

$$B = \gamma(\omega) \left[\frac{kT}{M} + i\omega \frac{kT}{M} \frac{1}{-i\omega + \gamma(\omega)} \right] \quad (\text{VII-52})$$

- En reportant alors les expressions (VII-48) et (VII-52) de A et B dans (VII-44), on obtient finalement:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M^2} \int_0^{\infty} \overline{F(0) F(t)} e^{i\omega t} dt &= \frac{kT}{M} \left[\gamma(\omega) - i\omega + i\omega \frac{-i\omega + \gamma(\omega)}{-i\omega + \gamma(\omega)} \right] \\ &= \frac{kT}{M} \gamma(\omega) \end{aligned} \quad (\text{VII-53})$$

ce qui n'est autre que l'équation (VII-42) et, par T.F., (VII-41).